

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-104892

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

C04B 41/89
C04B 35/565
C04B 35/80
C04B 35/84
C04B 41/87

(21)Application number : 2001-171957

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 07.06.2001

(72)Inventor : NAKAGAWA SHIGETO
OTSUBO HIDEKI
KAJII SHINJI

(30)Priority

Priority number : 2000222192 Priority date : 24.07.2000 Priority country : JP

(54) CERAMIC COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high temperature structural member able to resist against oxidation and corrosion under high temperature and to use for long hours easily without lowering a strength property of a sintering SiC fiber bonded body of a perform.

SOLUTION: The structure of ceramic composite material is characterized in that a sintered SiC fiber bonded body is covered with a layer containing rare earth oxide as a main ingredient, a first layer consists of at least one kind of rare earth oxide showed by the general formula: RE₂Si₂O₇ or RE₂SiO₅ (RE in the formula shows a rare earth metallic element selected from among the group of Y, Yb, Er, Ho, Dy), and a second layer consists of eutectic crystal generated with combination of ≥ 2 metallic oxides and containing at least one kind of rare earth element showed by the general formula: RE₃Al₅O₁₂ or REAlO₃ (RE in the formula shows a rare earth metallic element selected from among the group of Y, Yb, Er, Ho, Dy, Gd, Sm, Nd, Lu).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-104892

(P2002-104892A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-ロ-ト* (参考)

C 0 4 B 41/89

C 0 4 B 41/89

K 4 G 0 0 1

35/565

35/84

35/80

41/87

J

35/84

35/80

C

41/87

35/56

1 0 1 L

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-171957(P2001-171957)

(22) 出願日

平成13年6月7日 (2001.6.7)

(31) 優先権主張番号

特願2000-222192(P2000-222192)

(32) 優先日

平成12年7月24日 (2000.7.24)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 中川 成人

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 大坪 英樹

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 梶井 紳二

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス複合材料

(57) 【要約】

【課題】 母材の焼結 S i C 繊維結合体の強度特性を損なうことなく、高温下での酸化及び腐食に十分に耐え、長時間使用可能な高温構造部材を簡便に提供しようとするものである。

【解決手段】 焼結 S i C 繊維結合体の表面が希土類酸化物を主成分とする層で被覆されたセラミックス複合材料であって、希土類酸化物を主成分とする層が、一般式： $RE_xSi_yO_z$ 又は $RE_xSi_yO_z$ (式中の RE は、Y、Yb、Er、Ho、Dy からなる群から選ばれる希土類金属元素を表す。) で表される少なくとも1種の希土類酸化物からなる第一層と、2種以上の金属の酸化物の組み合わせで生成され、かつ少なくとも1種の希土類元素を含有する共晶。又は一般式： $RE_xAl_yO_z$ 又は $RE_xAl_yO_z$ (式中の RE は、Y、Yb、Er、Ho、Dy、Gd、Sm、Nd、Lu からなる群から選ばれる希土類金属元素を表す。) で表される少なくとも1種の希土類酸化物からなる第二層から構成されていることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 焼結SiC繊維結合体の表面が希土類酸化物を主成分とする層で覆われており、空气中1700℃で100時間熱処理後の強度保持率が70%以上であることを特徴とするセラミックス複合材料。

【請求項2】 希土類酸化物を主成分とする層が、一般式： $RE_2Si_2O_7$ 又は RE_2SiO_4 （式中のREは、Y、Yb、Er、Ho、Dyからなる群から選ばれる希土類金属元素を表す。）で表される少なくとも1種の希土類酸化物からなる第一層と、2種以上の金属の酸化物の組み合わせで生成され、かつ少なくとも1種の希土類元素を含有する共晶からなる第二層から構成されていることを特徴とする請求項1記載のセラミックス複合材料。

【請求項3】 希土類酸化物を主成分とする層が、一般式： $RE_2Si_2O_7$ 又は RE_2SiO_4 （式中のREは、Y、Yb、Er、Ho、Dyからなる群から選ばれる希土類金属元素を表す。）で表される少なくとも1種の希土類酸化物からなる第一層と、一般式： $RE_2Al_2O_7$ 又は $REAlO_3$ （式中のREは、Y、Yb、Er、Ho、Dy、Gd、Sm、Nd、Luからなる群から選ばれる希土類金属元素を表す。）で表される少なくとも1種の希土類酸化物からなる第二層から構成されていることを特徴とする請求項1記載のセラミックス複合材料。

【請求項4】 第一層と第二層の積層界面が傾斜組成になっていることを特徴とする請求項2又は3記載のセラミックス複合材料。

【請求項5】 焼結SiC繊維結合体が、主としてSiCの焼結構造からなる無機繊維であって、2A族、3A族及び3B族の金属原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含有する無機繊維が最密充填に極めて近い構造に結合し、繊維間には1～50nmの炭素を主成分とする境界層が形成されてなることを特徴とする請求項1～4記載のセラミックス複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温での機械的特性と耐酸化性及び耐食性に優れ、長時間使用可能であるセラミックス複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化珪素系繊維を強化材とする炭化珪素系セラミック複合材料（SiC/SiC複合材料）は、高強度で靱性が高く、耐熱性にも優れているため、タービン入り口温度の高温化により熱効率の改善を図ることを目的としたガスタービンの耐熱構造部品等、高温構造部材への適用技術の開発が広く進められている。

【0003】しかしながら、炭化珪素を主成分とする材料をガスタービン部材のような1600℃以上の高温の高速燃焼ガス流中に曝される部品として長時間使用する

足するものではなかった。これは、1600℃前後もしくはそれ以上の高温になると表面保護層として形成された酸化珪素層の蒸発が顕著に起こり、酸化を抑制できなくなることに起因する。この酸化現象は、静的な雰囲気下においても、さらに加熱温度が高くなったり、曝される時間が長くなるほど顕著に認められるため機械的特性の低下が起こるなど、特に高温での長時間利用には支障が生じるからである。

【0004】さらに、この材料をガスタービン部材のような高温高速燃焼ガス気流中に曝される部品に適用した場合、酸化珪素の蒸発が顕著に起こらない温度域であったとしても、表面に形成した酸化珪素層が高速ガスによるエロージョンによって飛散及び形成を繰り返して部品の減肉が生じるため、高温における強度等の特性が著しく低下してしまい、構造部品として耐久性、信頼性に欠けるという問題があった。

【0005】最近では、SiC/SiC複合材料の高温における耐酸化性の向上を目的に、酸化物セラミックスを表面に被覆する研究が進められている。例えば、Journal of American Ceramic Society, 79[3] 620-626 (1996)には、ムライトをCVD法で被覆したSiC/SiC複合材料の耐酸化性について記載されているが、1400℃以上の高温域における耐酸化性の改善は認められていない。また、特開平11-12050号公報、特開平11-139891号公報にはSiCを主成分とする母材と希土類珪酸化合物（一般式： $RE_2Si_2O_7$ 、 RE_2SiO_4 、但し式中のREはY、Yb、Er、Dy）の層を酸化珪素を用いて一体化した積層セラミックス及びその製造方法を開示している。この方法によれば、1400℃の大気中で耐酸化試験を行っても、組織的にも構造的にも変化がないことを示しているが、それ以上の温度域については言及されていない。

【0006】一方、特開平10-145233号公報には、主としてSiCの焼結構造からなる無機繊維であって、2A族、3A族及び3B族の金属原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含有する無機繊維が最密充填に極めて近い構造に結合し、繊維間には1～50nmの炭素を主成分とする境界層が形成されてなり、密度が2.7g/cm³以上、弾性率が200GPa以上であることを特徴とする割れ難い高耐熱性の焼結SiC繊維結合体が開示されている。この焼結SiC繊維結合体は、1600℃における強度が室温強度の80%以上という、極めて優れた高温力学的特性を発現するものの、1600℃前後もしくはそれ以上の温度に長時間保持すると、酸化の進行による劣化が問題となり、高温での利用には支障が生じる。これは空气中1600℃以上になると、焼結SiC繊維結合体表面に形成した酸化珪素の蒸発が激しくなり、材料自身の重量減少が起こるからである。

空機用ジェットエンジンの開発は目覚しく、燃焼ガスの高温化、高圧力化に伴って、使用材料の耐熱性向上、軽量化などが地球環境保護、省エネルギーの観点からも強く望まれている。従って、1600℃を超える超高温環境下でも耐久性を有する材料の開発が可能になれば、ガスタービンの熱効率を大幅に改善できる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、1600℃以上の温度で強度及び耐熱性に優れ、高温下での耐酸化性及び耐食性に優れ、長時間使用可能なセラミックス複合材料を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記焼結SiC繊維結合体の表面に希土類酸化物を主成分とする緻密な層を被覆することにより、1600℃以上の温度でも焼結SiC繊維結合体自体の特性を損なわず、耐酸化性及び耐食性を有するセラミックス複合材料が提供される。具体的には、空气中1700℃で100時間熱処理後の強度保持率が70%以上、好ましくは、80%以上、さらに好ましくは、90%以上である。

【0010】すなわち、これまで、SiC系セラミックスと一般的な酸化物セラミックスでは、SiC系セラミックスより酸化物セラミックスの方が熱膨張率が大きい。ため、既存の単純な方法、例えば、溶射法、焼結法、化学気相蒸着法、接合法等で表面を被覆した場合、その被覆プロセスの加熱—冷却過程で酸化物層側に発生する引張り応力によって、皮膜内部に割れや母材との界面に剥離を生じるという問題があった。また、仮に被覆できたとしても、使用される高温環境下においては、加熱—冷却の過程が存在するため、同様の問題が起こった。

【0011】したがって、SiC系の耐酸化性、耐食性を改善するためには母材全体を緻密な酸化物層で覆う技術の開発と同時に、熱膨張係数のミスマッチを緩和し、かつ、高温での化学的安定性を有する皮膜組成の開発が必要不可欠であった。

【0012】焼結SiC繊維結合体に近い熱膨張率を有する組成系としては、 $ZrSiO_4$ 等の珪酸化合物が知られているが、同時に1600℃以上の高温域で構造安定性、耐酸化性、耐食性を有する酸化物セラミックスとしては、一般式： $RE_2Si_2O_7$ もしくは RE_2SiO_4 （式中のREは、Y、Yb、Er、Ho、Dyからなる群から選ばれる希土類金属元素）で表される珪酸化合物があることを見出した。

【0013】一方、ガスタービンのような高温高速燃焼ガス気流中においても耐久性を有する酸化物としては、少なくとも希土類酸化物を含む2種以上の金属の酸化物の組み合わせで生成する共晶、または一般式： $RE_2Al_2O_7$ もしくは $REAlO_3$ （式中のREは、Y、Yb、Er、Ho、Dy、Gd、Sm、Nd、Luからな

化合物が好適であることを見出した。そして、本発明者等は、上記二種類の希土類酸化物を組合わせた皮膜を焼結SiC繊維結合体に溶射法により簡便に被覆・一体化することにより上記目的が達成されることを見出し、本発明に係るセラミックス複合材料を提案するに至った。

【0014】すなわち、本発明は、焼結SiC繊維結合体の表面が希土類酸化物を主成分とする層で被覆されており、空气中1700℃で100時間熱処理後の強度保持率が70%以上であるセラミックス複合材料であって、希土類酸化物を主成分とする層が、一般式： $RE_2Si_2O_7$ 又は RE_2SiO_4 （式中のREは、Y、Yb、Er、Ho、Dyからなる群から選ばれる希土類金属元素を表す。）で表される少なくとも1種の希土類酸化物からなる第一層と、2種以上の金属の酸化物の組み合わせで生成され、かつ少なくとも1種の希土類元素を含有する共晶からなる第二層から構成されていることを特徴とするセラミックス複合材料に関するものである。

【0015】また、本発明は、前記希土類酸化物を主成分とする層が、一般式： $RE_2Si_2O_7$ 又は RE_2SiO_4 （式中のREは、Y、Yb、Er、Ho、Dyからなる群から選ばれる希土類金属元素を表す。）で表される少なくとも1種の希土類酸化物からなる第一層と、一般式： $RE_2Al_2O_7$ 又は $REAlO_3$ （式中のREは、Y、Yb、Er、Ho、Dy、Gd、Sm、Nd、Luからなる群から選ばれる希土類金属元素を表す。）で表される少なくとも1種の希土類酸化物からなる第二層から構成されていることを特徴とするセラミックス複合材料に関するものである。

【0016】まず、本発明のセラミックス複合材料の母材である焼結SiC繊維結合体について説明する。焼結SiC繊維結合体を構成する繊維材は、主としてSiC結晶の焼結構造からなり、良好に焼結した領域ではSiC結晶間で強固な界面強度を発現しており、破壊はSiCの結晶粒内で進行する。本発明の母材を構成する繊維材は、2A族、3A族及び3B族の金属原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含有する。繊維材を構成する元素の割合は、通常、Si：55～70重量%、C：30～45重量%、M（2A族、3A族及び3B族の金属元素）：0.05～4.0重量%、好ましくは、0.1～2.0重量%である。2A族、3A族及び3B族の金属元素の中では、特に、Be、Mg、Y、Ce、B、Alが好ましく、これらはいずれもSiCの焼結助剤として知られているもので、また有機ケイ素ポリマーのSi—H結合と反応し得るキレート化合物やアルコキシド化合物が存在するものである。この金属の割合が過度に高くなると、境界破壊が多くなり力学的特性の低下を招くことになる。

【0017】また、焼結SiC繊維結合体を構成する繊維材の全て或いは大部分は多角形状に変形し、最密充填

10

20

30

40

れの繊維と繊維の境界には、1~50nmの炭素を主成分とする境界層が形成されており、これが破壊時に滑り層として大きな破壊エネルギー、即ち割れ難さを発現させるものである。このような構造を反映して、1600℃における強度が室温強度の80%以上と言う。優れた高温力学的特性を有する。この繊維材は、一方向に引き揃えられたシート状物の積層状態と同様の配向状態、二次元繊維物の積層状態と同様の配向状態、三次元繊維物の状態と同様の配向状態、あるいはランダム配向状態のいずれか又はそれらの複合組織からなることができる。

【0018】次に、上記焼結SiC繊維結合体の表面は、希土類酸化物を主成分とする層で被覆される。希土類酸化物を主成分とする層は、一般式： $RE_2Si_2O_7$ 又は RE_2SiO_4 。（式中のREは、Y、Yb、Er、Ho、Dyからなる群から選ばれる希土類金属元素を表す。）で表される少なくとも1種の希土類酸化物からなる第一層と、2種以上の金属の酸化物の組み合わせで生成され、かつ少なくとも1種の希土類元素を含有する共晶からなる第二層から構成される。また、第一層と第二層の積層界面は、両者の熱膨張率の差を緩和するため、傾斜組成にすることが好ましい。

【0019】第二層を構成する2種以上の金属の酸化物の組み合わせで生成される共晶は、少なくとも1種の希土類元素を含有する。共晶を構成する金属としては、Al、Mg、Ti、Zr、Ca、Ba、Be、Fe、Mn、Co、Nb、Ta、Cr、Sr、Zn、Ni、Li、Ga、Hf、Th、U、Sn及び希土類金属元素（La、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）が挙げられる。

【0020】また、本発明においては、前記第二層が、一般式： $RE_2Al_2O_7$ 又は $REAlO_3$ 。（式中のREは、Y、Yb、Er、Ho、Dy、Gd、Sm、Nd、Luからなる群から選ばれる希土類金属元素を表す。）で表される少なくとも1種の希土類酸化物からなることが好ましい。

【0021】本発明のセラミックス複合材料は、上記主としてSiCの焼結構造からなる無機繊維であって、2A族、3A族及び3B族の金属原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含有する無機繊維が最密充填に極めて近い構造に結合し、繊維間には1~50nmの炭素を主成分とする境界層が形成されてなる焼結SiC繊維結合体の表面に、一般式： $RE_2Si_2O_7$ 又は RE_2SiO_4 。（式中のREは、Y、Yb、Er、Ho、Dyからなる群から選ばれる希土類金属元素を表す。）で表される少なくとも1種の希土類酸化物からなる第一層と、2種以上の金属の酸化物の組み合わせで生成され、かつ少なくとも1種の希土類元素を含有する共晶、又は一般式： $RE_2Al_2O_7$ 又は $REAlO_3$ 。（式

m、Nd、Luからなる群から選ばれる希土類金属元素を表す。）で表される少なくとも1種の希土類酸化物からなる第二層から構成される緻密な皮膜を被覆することにより製造される。

【0022】通常の溶射法では、溶射粒子の付着力を改善するために母材表面にブラスト処理を行い表面を粗し、かつ、表面を清浄化するために溶射の熱源、プラズマの場合はプラズマガス炎自体で予備加熱した後で、実際のコーティングを施すことが一般的である。しかしながら、本発明のセラミックス複合材料の場合、母材が焼結SiC繊維結合体であり、その機械的性質は表面の粗さに敏感であるため、母材表面をブラスト処理する訳にはいかない。そこで、本発明の皮膜の被覆方法は、母材の予備加熱温度を高くして付着力を補うと共に、加熱しながらコーティングすることで、皮膜の緻密性を改善することも可能である。

【0023】本発明では、母材を500℃~1400℃、好適には1200~1400℃に加熱した焼結SiC繊維結合体に、予め作製した上記組成の原料粉末をプラズマ溶射法、ガス溶射法等の方法により、加熱・熔融した粒子を吹き付けることによって皮膜を形成し、母材と一体化させる。原料粉末の粒子径は10~40μm、好適には10~20μmが望ましい。母材の加熱方法はガスバーナ、電気炉、炭酸ガスレーザ、YAGレーザなど上記温度域に加熱し、温度管理し得る方法であれば何でも良い。焼結SiC繊維結合体と一体化させる皮膜の厚さは50μm~500μm、好適には100~250μmが望ましい。第一層と第二層の厚さは特に制限はないが、好適には第一層と第二層の組成傾斜層の厚さも含めて等分の比率で良い。

【0024】本発明は、焼結SiC繊維結合体の耐酸化性、耐食性向上に関するものであるが、母材としては一般的なSiC系材料なら何にでも適用でき、SiC単結晶、SiC焼結体やSiC/SiC複合材料にも適用可能な技術である。また、被覆方法についても特に制限はなく、溶射法なら熱源はプラズマ、アーク、ガス、電子ビームいずれも適用可能である。さらに、母材との密着性及び皮膜の緻密性を確保するためには、母材の予備加熱過程が必要不可欠であるが、加熱方法についても特に制限はなく、電気炉、燃焼ガス、直接通電加熱などいずれも可能であり、製品形状に相応しいプロセスを採用すれば良い。一方、皮膜の形成についても溶射法に限定するものではなく、CVD法、CVI法、PVD法等の物理化学的方法によっても達成可能である。また、上記組成の粉末を水あるいはエタノールを溶媒にしてスラリー化し、それを所定の厚さになるまで塗布・乾燥を繰り返した後に、1500℃~1700℃の温度域で焼成して焼結させ、その表面をプラズマ、アーク、燃焼ガス、レーザ、電子ビームで局部加熱して緻密化させることも

C繊維結合体を不活性ガスまたは真空中で溶解された上記組成の融液に浸漬し、徐々に引き上げて固化させる方法も可能である。

【0025】

【発明の実施の形態】次に、本発明の焼結SiC繊維結合体の製造方法について説明する。本発明では、無機化の方法を変えた2種類の製造方法を提案している。まず最初の方法では、ケイ素原子に対する炭素原子の割合がモル比で1.5以上であるポリシラン或いはその加熱反応物に、2A族、3A族及び3B族の金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有する化合物を添加し、不活性ガス中、加熱反応して金属元素含有有機ケイ素重合体を調整する第1工程、金属元素含有有機ケイ素重合体を溶融紡糸して紡糸繊維を得る第2工程、紡糸繊維を酸素含有雰囲気中50～170℃で加熱して不融繊維を調整する第3工程、不融繊維を不活性ガス中で無機化する第4工程、無機化繊維から予備形状物を作製し、これを型内に仕込み真空、不活性ガス、還元ガス及び炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる雰囲気中で、1700～2200℃の温度範囲で加圧する第5工程からなる。

【0026】第1工程

第1工程では、前駆重合体である金属含有有機ケイ素重合体を調整する。ポリシランは、例えば「有機ケイ素化合物の化学」化学同人（1972年）に記載の方法に従い、1種類以上のジクロロシランをナトリウムを用いて脱塩素反応させることにより得られる、鎖状又は環状の重合体であり、その数平均分子量は通常300～1000である。本発明におけるポリシランは、ケイ素の側鎖として、水素原子、低級アルキル基、アリール基、フェニル基又はシリル基を有することができるが、いずれの場合も、ケイ素原子に対する炭素原子の割合がモル比で1.5以上であることが必要である。この条件を満足しないと、繊維中の炭素の全てが不融化の際に導入された酸素と共に、焼結に至るまでの昇温過程でCOガスとして脱離し、繊維間の境界炭素層が形成されないのが好ましくない。

【0027】本発明におけるポリシランは、上記の鎖状又は環状のポリシランを加熱して得られる、ポリシラン結合単位に加えて一部にカルボシラン結合を含む有機ケイ素重合体を包含する。このような有機ケイ素重合体はそれ自体公知の方法で調製することができる。調製法の例としては、鎖状又は環状のポリシランを400～700℃の比較的高い温度で加熱反応する方法、このポリシランにフェニル基含有ポリボロシロキサンを加えて250～500℃の比較的低い温度で加熱反応する方法を挙げることができる。こうして得られる有機ケイ素重合体の数平均分子量は通常1000～5000である。

【0028】フェニル含有ポリボロシロキサンは、特開

報に記載の方法に従って調製することができる。例えば、フェニル含有ポリボロシロキサンは、ホウ酸と1種類以上のジオルガノクロロシランとの脱塩素縮合反応によって調製することができ、その数平均分子量は通常500～10000である。フェニル基含有ポリボロシロキサンの添加量は、ポリシラン100重量部に対して通常15重量部以下である。

【0029】ポリシランに対して、2A族、3A族及び3B族の金属元素を含有する化合物の所定量を添加し、不活性ガス中、通常250～350℃の範囲の温度で1～10時間反応することにより、原料である金属元素含有有機ケイ素重合体を調製することができる。上記金属元素は、最終的に得られる焼結SiC繊維結合体中の金属元素の含有割合が0.05～4.0重量%になる割合で使用され、具体的割合は本発明の教示に従って当業者が適宜に決定することができる。また、上記の金属元素含有有機ケイ素重合体は、ポリシランのケイ素原子の少なくとも一部が、金属原子と酸素原子を介してあるいは介さずに結合された構造を有する、橋かけ重合体である。

【0030】第1工程で添加される2A族、3A族及び3B族の金属元素を含有する化合物としては、前記金属元素のアルコキシド、アセチルアセトキシド化合物、カルボニル化合物、シクロペンタジエニル化合物等を用いることができ、例えば、ベリリウムアセチルアセトナート、マグネシウムアセチルアセトナート、イットリウムアセチルアセトナート、セリウムアセチルアセトナート、ほう酸プトキシド、アルミニウムアセチルアセトナート等を挙げることができる。これらはいずれも、ポリシラン或いはその加熱反応物との反応時に生成する有機ケイ素ポリマー中のSi-H結合と反応して、それぞれの金属元素がSiと直接あるいは他の元素を介して結合した構造を生成し得るものである。

【0031】第2工程

第2工程においては、金属元素含有有機ケイ素重合体の紡糸繊維を得る。前駆重合体である金属元素含有有機ケイ素重合体を溶融紡糸及び乾式紡糸のようなそれ自体公知の方法によって紡糸し、紡糸繊維を得ることができる。

【0032】第3工程

第3工程においては、紡糸繊維を酸素含有雰囲気中50～170℃で加熱して不融繊維を調整する。不融化の目的は、紡糸繊維を構成するポリマー間に酸素原子による橋かけ点を形成させて、後続の無機化工程において不融繊維が溶解せず、かつ隣接する繊維同士が融着しないようにすることである。酸素含有雰囲気を構成するガスとしては、空気、酸素、オゾンが例示される。不融化温度は50～170℃であり、不融化時間は不融化温度に依存するが、通常、数分から30時間である。不融化

ントロールすることが望ましい。この酸素の大部分は、次工程の無機化後も繊維中に残存し、最終の焼結に至るまでの昇温過程において、無機繊維中の余剰炭素をCOガスとして脱離させる重要な働きをする。尚、酸素含有量が8重量%より少ない場合は、無機繊維中の余剰炭素が必要以上に残存し、昇温過程においてSiC結晶の回りに偏析して安定化するためSiCの焼結を阻害し、また、16重量%よりも多い時は、無機繊維中の余剰炭素が完全に脱離して繊維間の境界炭素層が生成しない。これらは、いずれも得られる材料の力学的特性に悪影響をおよぼす。

【0033】前記不融繊維は、さらに不活性雰囲気中で予備加熱することが好ましい。不活性雰囲気を構成するガスとしては、窒素、アルゴンなどを例示することができる。加熱温度は通常150～800℃であり、加熱時間は数分ないし20時間である。不融繊維を不活性雰囲気中で予備加熱することによって、繊維への酸素の取り込みを防止しつつ、繊維を構成するポリマーの橋かけ反応をより進行させ、前駆体金属重合体からの不融繊維の優れた伸びを維持しつつ、強度をより向上させることができる。これにより、次工程の無機化を作業性よく安定に行うことができる。

【0034】第4工程

第4工程においては、不融繊維を、連続式又は回分式で、アルゴンのような不活性ガス雰囲気中、1000～1700℃の範囲内の温度で加熱処理して、無機化する。

【0035】第5工程

第5工程においては、まず、無機化繊維をシート形状物、繊維形状物又はチョップ形状物に成形後、それらの少なくとも1種からなる予備形状物を作製する。次いで、予備形状物を型内に仕込み真空、不活性ガス、還元ガス及び炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる雰囲気中で、1700～2200℃の温度範囲で加圧する。尚、第5工程で加圧するまでの昇温過程において、上記COの脱離を効果的に起こす目的で、ある一定範囲内の温度で昇温速度を調整したり、あるいはある温度で一定時間保持してもよい。また、その際、COの脱離速度に合わせた加圧プログラムを組み込んでも良い。

【0036】

【実施例】本発明を詳しく説明するため、以下に実施例及び比較例を示す。

参考例1

ナトリウム400gを含有する無水キシレンに、窒素ガス気流下にキシレンを加熱還流させながら、ジメチルジクロシラン1Lを滴下し、引き続き10時間加熱還流し沈殿物を生成させた。この沈殿物をろ過し、メタノール、次いで水で洗浄して、白色のポリジメチルシラン4

【0037】参考例2

ジフェニルジクロシラン750g及びホウ酸124gを窒素ガス雰囲気下にn-ブチルエーテル中、100～120℃で加熱し、生成した白色樹脂状物をさらに真空中400℃で1時間加熱することによって、フェニル基含有ポリボロシロキサン530gを得た。

【0038】実施例1

参考例1で得られたポリジメチルシラン100部に参考例2で得られたフェニル基含有ポリボロシロキサン4部を添加し、窒素ガス雰囲気中、350℃で5時間熱縮合して、高分子量の有機ケイ素重合体を得た。この有機ケイ素重合体100部を溶解したキシレン溶液にアルミニウムトリイソブチレート（sec-ブトキシド）7部を加え、窒素ガス気流下に310℃で架橋反応させることによって、ポリアルミノカルボシランを合成した。このポリアルミノカルボシランを245℃で溶融紡糸し、空气中140℃で5時間加熱処理した後、これを更に窒素中300℃で10時間加熱して不融繊維を得た。この不融繊維を窒素中1500℃で連続焼成し、炭化ケイ素系連続無機繊維を合成した。得られた連続無機繊維を1方向に引き揃えたシート状物に成形し、繊維の方向を揃えて積層し、炭素製の型内に仕込んだ後、50MPaの圧力をかけながら2000℃まで昇温して焼結SiC繊維結合体を製造した。

【0039】得られた焼結SiC繊維結合体の化学組成は、Si:67wt%、C:31wt%、O:0.3wt%、Al:0.8wt%、B:0.06wt%で、原子比でSi:C:O:Al=1:1.08:0.008:0.012で、繊維材は多角形状に変形して最密充填されており、繊維間には、平均で約10nmの境界炭素層が形成されていた。この焼結SiC繊維結合体の密度は2.95g/cm³で、4点曲げ強度及び弾性率は、それぞれ550MPa及び340GPaで、複合材料特有の破壊形態を示していた。また、1600℃における4点曲げ強度は、570MPaで全く強度の低下は認められなかった。

【0040】次に、得られた焼結SiC繊維結合体を機械加工で直径φ10×長さL50mmの形状に仕上げた後、一端をチャックで支持して毎分60回の割合で回転させながら、温度が約1400℃になるように調整した火炎中に入れて30分間加熱した。次いで、粒子径が10～45μmに調整したY₂SiO₅粉末をプラズマ溶射法で、厚さが約100μmに吹き付け第一層を被覆した。さらに、Y₂SiO₅粉末とYAG（Y₃Al₅O₁₂）粉末の供給量の割合が0%から100%になるように変化させながら約50μmの厚さの組成傾斜層を被覆した後、YAG（Y₃Al₅O₁₂）粉末を厚さが第一層と同様100μmになるまで吹き付け第二層を被覆し、セラミックス複合材料を得た。

光学顕微鏡により観察した。その結果、焼結SiC繊維結合体表面に Y_2SiO_5 組成の第一層、 Y_2SiO_5 組成とYAG組成の傾斜組成の中間層、YAG組成の第二層が緻密で亀裂のない、また、各層の界面にも剥離した箇所はなく、良好な皮膜が形成されていることを確認した。

【0042】次いで、得られたセラミックス複合材料を空気中の1700℃に保持された電気炉中に入れ、100時間熱処理を行った後に、重量変化、強度変化の有無を調べた。その結果、重量の増減は殆ど認められなかった。また、幅W4×厚さT3×長さL36mmの試験片を作製し、1600℃で4点曲げ強度を測定したところ、560MPaの値を示し、初期強度をほぼ維持していることを確認した。

【0043】実施例2

実施例1と同様にして得られた焼結SiC繊維結合体を機械加工で直径φ10×長さL50mmの形状に仕上げた後、空気中の1400℃に保持された電気炉中に入れて30分熱処理を行い、表面に約50nmの酸化珪素層を形成させた。次に、真空溶解保持炉において、 $Er_2Si_2O_7$ 組成に調整した粉末をモリブデン坩堝に仕込んで、アルゴン減圧雰囲気下で高周波誘導加熱方式によりモリブデン坩堝を加熱して溶解し、融液を保持した。得られた焼結SiC繊維結合体を機械加工で直径φ10×長さL50mmの形状に仕上げた後に、一端を断熱性、絶縁性に優れたアルミナ製の固定治具で挟んで、ゆっくりと融液中に浸漬し、ゆっくりと取り出す作業を2回繰り返した。次いで、もう一方を固定して、同様の浸漬を行って、 $Er_2Si_2O_7$ 組成の厚さ50μmの第一層の皮膜を形成させた。次に、その試料をアルミナ製容器中に入れ、 $Er_2Al_2O_7$ 組成の粒子径が約1μmの微粉末を回りに充填し、空気中の1400℃で熱処理して回りに約20μmの $Er_2Al_2O_7$ 層を付着させた。その後、 $Er_2Al_2O_7$ 組成に調整した粉末をモリブデン坩堝に仕込んで、アルゴン減圧雰囲気下で高周波誘導加熱方式によりモリブデン坩堝を加熱して溶解し、融液を保持した。得られた試料の一端を断熱性、絶縁性に優れたアルミナ製の固定治具で挟んで、ゆっくりと融液中に浸漬し、ゆっくりと取り出す作業を2回繰り返した。次いで、もう一方を固定して、同様の浸漬を行って、 $Er_2Al_2O_7$ 組成の厚さ50μmの第二層の皮膜を形成させ、所望のセラミックス複合材料を得た。

【0044】得られたセラミックス複合材料の断面を光学顕微鏡により観察した。その結果、焼結SiC繊維結合体表面に $Er_2Si_2O_7$ 組成の第一層、 $Er_2Si_2O_7$ 組成と $Er_2Al_2O_7$ 組成の傾斜組成の中間層、 $Er_2Al_2O_7$ 組成の第二層が緻密で亀裂のない、また、各層の界面にも剥離した箇所はなく、良好な皮膜が形成されていることを確認した。

【0045】次いで、得られたセラミックス複合材料を

例1と同様に100時間熱処理を行った後に、重量変化、強度変化の有無を調べた。その結果、重量の増減は殆ど認められなかった。また、幅W4×厚さT3×長さL36mmの試験片を作製し、1600℃で4点曲げ強度を測定したところ、550MPaの値を示し、初期強度をほぼ維持していることを確認した。

【0046】実施例3

実施例1と同様にして、得られた焼結SiC繊維結合体を機械加工で直径φ10×長さL50mmの形状に仕上げた後、一端をチャックで支持して毎分60回の割合で回転させながら、温度が約1400℃になるように調整した火炎中に入れて30分間加熱した。次いで、粒子径が10~45μmに調整した $Er_2Si_2O_7$ 粉末をプラズマ溶射法で、厚さが約100μmに吹きつけ第一層を被覆した。さらに、 $Er_2Si_2O_7$ 粉末と $Al_2O_3/Er_2O_3=57.5/42.5$ mol%比に調整した混合粉末の供給量の割合が0%から100%になるように変化させながら約50μmの厚さの組成傾斜層を被覆した後に、 $Al_2O_3/Er_2O_3=57.5/42.5$ mol%比に調整した混合粉末を厚さが第一層と同様100μmになるまで吹き付け第二層を被覆し、セラミックス複合材料を得た。

【0047】得られたセラミックス複合材料の断面を光学顕微鏡により観察した。その結果、焼結SiC繊維結合体表面に $Er_2Si_2O_7$ 組成の第一層、 $Er_2Si_2O_7$ 組成と $ErAl_2O_7$ と $Er_2Al_2O_7$ 共晶の傾斜組成の中間層、 $ErAl_2O_7$ と $Er_2Al_2O_7$ からなる共晶の第二層が緻密で亀裂のない、また、各層の界面にも剥離した箇所はなく、良好な皮膜が形成されていることを確認した。

【0048】次いで、得られたセラミックス複合材料を空気中の1700℃に保持された電気炉中に入れ、100時間熱処理を行った後に、重量変化、強度変化の有無を調べた。その結果、重量の増減は殆ど認められなかった。また、幅W4×厚さT3×長さL36mmの試験片を作製し、1600℃で4点曲げ強度を測定したところ、560MPaの値を示し、初期強度をほぼ維持していることを確認した。

【0049】比較例1

実施例1と同様に、得られた焼結SiC繊維結合体を機械加工で直径φ10×長さL50mmの形状に仕上げた後、一端をチャックで支持して毎分60回の割合で回転させながら、温度が約400℃になるように調整した火炎中に入れて30分間加熱した。次いで、粒子径が10~45μmに調整した Y_2SiO_5 粉末をプラズマ溶射法で、厚さが約100μmに吹きつけ第一層を被覆した。さらに、 Y_2SiO_5 粉末とYAG($Y_3Al_5O_{12}$)粉末の供給量の割合が0%から100%になるように変化させながら約50μmの厚さの組成傾斜層を被覆した後に、YAG($Y_3Al_5O_{12}$)粉末を厚さが第一層と同様100μmになるまで吹き付け第二層を被覆し、セラミ

【0050】得られたセラミックス複合材料の断面を光学顕微鏡により観察した。その結果、焼結SiC繊維結合体表面にY₂SiO₅組成の第一層、Y₂SiO₅組成とYAG組成の傾斜組成の中間層、YAG組成の第二層が付着しているが、気孔が多く、亀裂のある皮膜が形成されていることを確認した。

【0051】次いで、得られたセラミックス複合材料を空気中の1700℃に保持された電気炉中に入れ、100時間熱処理を行った後に、重量変化、強度変化の有無を調べた。その結果、重量が約50%減少していること*10

*が分かった。また、幅W4×厚さT3×長さL36mmの試験片を作製し、1600℃で4点曲げ強度を測定したところ、わずか60MPaの値を示さず、初期強度のほぼ1/10の強度しか維持していないことを確認した。

【0052】

【発明の効果】以上、本発明によれば、母材の焼結SiC繊維結合体の強度特性を損なうことなく、高温下での酸化及び腐食に十分に耐え、長時間使用可能な高温構造部材を簡便に提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

7-マコード (参考)

C 0 4 B 35/56

1 0 1 N

1 0 1 X

F グループ (参考) 4G001 BA63 BA76 BA77 BE22 BE60
BB63 BB86 BC42 BC72 BD11
BD13 BD16 BE15 BE32